

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/092903 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07F 7/12, 7/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002886

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. März 2005 (17.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102004014220.3 23. März 2004 (23.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-  
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STRAUSSBERGER,**  
**Herbert** [DE/DE]; Heidegasse 4, 84561 Mehring (DE).  
**KALCHAUER, Wilfried** [AT/DE]; Carl-Bosch-Str.1,  
84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; Wacker-Chemie GmbH,  
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING ALUMINIUM CHLORIDE FROM ORGANOCHLOROSILANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABTRENNEN VON ALUMINIUMCHLORID AUS ORGANOCHLORSILANEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating  $\text{AlCl}_3$  from a compound mixture (V1) containing organochlorosilanes and having an  $\text{AlCl}_3$  content of >200 ppm in relation to the organochlorosilane content. According to said method, the compound mixture (V1) containing compounds (V2) that are selected from organochlorosilanes or mixtures of chloromethanes and organochlorosilanes is thinned in such a way that a product flow (P) containing < 15 % of solids and < 25 % of constituents having a boiling point > 71 °C at 1013 hPa is obtained, and said product flow (P) is separated into volatile compounds (FV) and solids (F) containing  $\text{AlCl}_3$ , in an evaporation unit at a temperature < 165 °C. All concentration indications relate to weight.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$  aus einem Organochlorsilane enthaltenden Verbindungsgemisch (V1) mit einem  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt von >200 ppm bezogen auf den Gehalt an Organochlorsilanen, bei dem das Verbindungsgemisch (V1) mit Verbindungen (V2), die ausgewählt werden aus Organochlorsilanen oder Mischungen aus Chlormethan und Organochlorsilanen derart verdünnt wird, dass ein Produktstrom (P) mit < 15 % Feststoffen, bei einer gleichzeitigen Konzentration < 25% an Komponenten mit einem Siedepunkt > 71°C bei 1013 hPa anfällt und dieser Produktstrom (P) in einer Verdampfereinheit bei einer Temperatur < 165°C in flüchtige Verbindungen (FV) und  $\text{AlCl}_3$  haltigen Feststoff (F) aufgetrennt wird, wobei alle Konzentrationsangaben auf das Gewicht bezogen sind.



WO 2005/092903 A1

## Verfahren zum Abtrennen von Aluminiumchlorid aus Organochlorsilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$   
5 aus einem Organochlorsilane enthaltenden Verbindungsgemisch.

Bei der Herstellung von Organochlorsilanen fallen in  
Abhängigkeit vom Verfahren/Prozess Produktströme an, die  
Aluminiumchlorid in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten  
10 können. Das  $\text{AlCl}_3$  ist in Abhängigkeit von den Bedingungen, z.B.  
Temperatur, Chemie der Organochlorsilane, zumindest teilweise  
im flüssigen Organochlorsilane-Strom gelöst und kann somit  
durch Filtration nicht entfernt werden.  $\text{AlCl}_3$  kann als Lewis-  
Säure in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur stark störende  
15 Einflüsse ausüben.

Eine effektive destillative Trennung von Organochlorsilane und  
 $\text{AlCl}_3$  ist nur bei mittleren Temperaturen bis etwa  $150^\circ\text{C}$   
möglich, da  $\text{AlCl}_3$  die Tendenz zum Sublimieren zeigt und bei der  
20 Anwendung von höheren Temperaturen zumindest teilweise mit den  
Organochlorsilanen über Kopf geht.

Nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry hat  $\text{AlCl}_3$   
bei 101,3 kPa eine Sublimationstemperatur von  $181,2^\circ\text{C}$   
25

Störende Einflüsse von  $\text{AlCl}_3$  sind beispielsweise:

1.  $\text{AlCl}_3$  reagiert bei höheren Temperaturen mit Siloxanen, wie  
beispielsweise Methylchlordisiloxanen, unter der Ausbildung von  
30 Alumosiloxanen. In Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad dieser  
Alumosiloxane sind diese zähflüssig bis fest und können somit  
Anlagenteile, wie Rohrleitungen verlegen bzw. im Bereich

beheizter Anlagenteile, wie Wärmetauscher durch Ablagerungen den Wärmeübergang stark reduzieren.

Die Bildung derartigen Alumosiloxane wird beispielsweise beschrieben in „W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, 5 1968, Seiten 238 und 340 - 342 (1).

2.  $\text{AlCl}_3$  katalysiert ausgezeichnet und bereits bei relativ geringen Temperaturen bei Organochlorsilanen den Austausch der organischen Liganden und der Liganden Cl und H, speziell in 10 Gegenwart von Si-H Verbindungen. Diese Reaktionen werden zeitweise gezielt zur Herstellung bestimmter Organochlorsilane eingesetzt. Dieser Ligandentausch kann jedoch auch störend sein, wenn das  $\text{AlCl}_3$  nicht bewusst zugesetzt wurde und dadurch das Produktspektrum in eine nicht gewünschte Richtung 15 verschoben wird.

Derartige Ligandentausch-Reaktionen werden beispielsweise beschrieben in (1), Seiten 57 - 66 und J. Organomet. Chem. 260 (1984), 31 - 39, H. Schmölzer, E. Hengge (2).

20 FR 2761360 beschreibt, dass beispielsweise durch die gezielte Zugabe von Verbindungen des Typs (R)-Si-(OR) die katalytische Wirksamkeit von  $\text{AlCl}_3$  in Bezug auf den Ligandentausch verringert werden kann. Diese Methode weist jedoch folgende Nachteile auf:

- 25
- es muss ein zusätzlicher Stoff eingesetzt werden, der Kosten verursacht, der
  - im Anschluss wieder vernichtet/entsorgt werden muss und der
  - die destillative Aufarbeitung der Organochlorsilane 30 erschwert.

3.  $\text{AlCl}_3$  katalysiert die Zersetzung von Methylchlordisilanen in Richtung Methylchlormonosilane und Oligo-/Polysilane, in

Gegenwart von Si-H Bindungen beginnt diese Reaktion bereits ab ca. 105°C. Die gebildeten Oligo-/Polysilane können zähflüssig bis fest und unlöslich sein und können die unter Punkt 1. beschriebenen Probleme auslösen.

- 5 Die Bildung dieser Oligo-/Polysilane wird beispielsweise beschrieben in (2).

Besonders störend ist die Anwesenheit bei den nachstehenden Verfahren:

10

1. Direktsynthese von Methylchlorsilanen nach Müller-Rochow. Bei der Direktsynthese von Methylchlorsilanen wird Silicium mit MeCl in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren bei etwa 265 - 310°C zur Reaktion gebracht. Dabei bildet sich ein Gemisch  
15 aus verschiedenen Methyl-Chlor-(Wasserstoff)-Silanen, wie auch Methylchlordisilane, Methychlordisiloxane und Kohlenwasserstoffe.

Das eingesetzte Si enthält üblicherweise 0,1 - 0,3% Al, ebenso ist bekannt, zusätzlich Al, beispielsweise als Legierung, dem  
20 Reaktionssystem zuzusetzen. Unabhängig von der Quelle und der eingesetzten Form bildet sich aus dem Aluminium zumindest teilweise AlCl<sub>3</sub>, das auf Grund der Temperaturen das System, mit den Reaktionsprodukten und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen, über die Gasphase verlässt.

25

In „Catalyzed Direct Reactions of Silicon; K.M. Lewis, D.G. Rethwisch; Elsevier 1993; Kapitel 1“ (3) auf Seite 18, Figure 3, ist ein schematisches Fließbild des Prozesses dargestellt, bei dem die feststoffhaltigen Reaktionsprodukte aus der  
30 Direktsynthese kondensiert, die Feststoffe abgetrennt und das Rohsilan der Destillation zugeführt werden.

In „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 24, Seite 26“ ist ein ähnlicher Prozess dargestellt.

Das auf diese Weise hergestellte flüssige Rohsilangemisch enthält neben den Methylchlormonosilanen auch  $\text{AlCl}_3$ , Methylchlordisilane, Disiloxane und Kohlenwasserstoffe. Dies bedeutet, dass die unter „störende Einflüsse“ beschriebenen Reaktionen während der destillativen Aufbreitung auch dann auftreten, wenn nur das filtrierte, von Feststoff befreite Rohsilangemisch weiterverwendet wird.

- 10 In (3) auf Seite 22 - 28 wird alternativ folgende weitere Aufarbeitungsmethode angegeben:
- „Das heiße Gas wird nach einer ersten Feststoffabtrennung mittels Zyklon und Heißgasfiltration von unten in einen Wäscher eingeleitet, in dem Produkte mit einem Siedepunkt  $< 170^\circ\text{C}$  von
- 15 Metallchloriden und anderen Hochsiedern abgetrennt werden. Das Destillat wird in ein Kopfprodukt (Siedepunkt  $< 71^\circ\text{C}$ ) und in ein Seitenprodukt, das hauptsächlich aus den spaltbaren Disilanen besteht, fraktioniert. Das Sumpfprodukt, das Feststoffe und Methylchlorsilane enthält wird regelmäßig abgezogen und der
- 20 Abfallentsorgung zugeführt.“

Die Nachteile bei diesem Verfahren sind:

- Da es sich bei den Methylchlorsilanen um ein Gemisch aus
- 25 vielen verschiedenen Substanzen mit einem weiten Siedepunktsbereich handelt, ist es nicht möglich gleichzeitig alle verwertbaren Produkte aus den Sumpf des Wäschers und/oder der Fraktionierungseinheit zu treiben und die Temperatur zum Austreiben der Organochlorsilane so gering zu halten, dass die
- 30 beschriebenen Nachteile nicht auftreten.
- D.h. betreibt man den Wäscher oder die Fraktionierungseinheit bei Temperaturen, bei der die durch  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Reaktionen noch nicht im merklichen Umfang auftreten, nimmt man

automatisch einen Verlust an verwertbaren Methylchlor(di)silanen in Kauf.

Betreibt man jedoch diese Anlagen bei einer höheren Temperatur, bei der fast alle verwertbaren Produkte ausgetrieben werden, treten die unerwünschten Nebenreaktionen im verstärkten Umfang auf, gleichzeitig enthalten die höhersiedenden Fraktionen, wie zum Beispiel die Disilanfraktion, nicht unerhebliche Anteile an mitgerissenem  $\text{AlCl}_3$ .

10 - Die anfallenden Rückstände stellen Suspensionen aus flüssigen Organochlorsilanen und Feststoffen dar. Eine Aufarbeitung oder Entsorgung derartiger Produktströme ist allgemein als problematisch einzustufen.

15 Betrachtet man in (3) Figures 4 und 5, Seite 25, 26 und erläuternder Text, so erkennt man, dass das mit dem „crude MCS direct reaction mixture“ eingebrachte  $\text{AlCl}_3$  mit den Disilanen in Richtung Column A ausgeschleust wird und spätestens in diesem Bereich bzw. in der nachfolgenden Disilan-Aufarbeitung  
20 die bereits mehrfach beschriebenen Probleme hervorrufen wird.

## 2. $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Hochsieder-Aufarbeitung.

Beispielsweise in der EP 829484 A ist die  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Spaltung der Hochsieder aus der Methylchlorsilan-Synthese  
25 mittels  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2$  oder entsprechenden Gemischen beschrieben.

Beispielsweise in der EP 155626 A ist die  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Umwandlung von Hochsiedern und Leichtsiedern in Richtung besser verwertbare Monosilane beschrieben.

Bei der Aufarbeitung dieser Reaktionsprodukte treten  
30 vergleichbare Probleme auf, wie sie bei der Direktsynthese beschrieben wurden.

### 3. Aminkatalysierte Disilanspaltung.

Verschiedene Methylchlordisilane, die als Nebenprodukt bei der Direktsynthese anfallen, können mit Chlorwasserstoff direkt in Methylchlormonsilane überführt werden (Disilanspaltung). Diese  
5 Reaktion wird beispielsweise durch tertiäre Amine, wie Tributylamin, katalysiert und ist in (3) auf Seite 30 - 31 beschrieben.  $\text{AlCl}_3$  bildet aber mit Aminen Komplexe die keine/ eine sehr stark verringerte katalytische Aktivität haben, d.h. ist bei der Disilanspaltung  $\text{AlCl}_3$  in ausreichenden Mengen  
10 vorhanden, kommt die Reaktion zum Erliegen.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches ermöglicht, aus  $\text{AlCl}_3$ -haltigen Organochlorsilanströmen das  $\text{AlCl}_3$  und gegebenenfalls weitere vorhandene Feststoffe auf  
15 einfache Art auch dann abtrennen zu können, wenn auf Grund des Siedepunktes der Organochlorsilane eine herkömmliche destillative Trennung nicht effektiv ist.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$  aus einem Organochlorsilane enthaltenden Verbindungsgemisch (V1) mit einem  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt von  $>200$  ppm bezogen auf den Gehalt an Organochlorsilanen, bei dem das Verbindungsgemisch (V1) mit Verbindungen (V2), die ausgewählt  
25 werden aus Organochlorsilanen oder Mischungen aus Chlormethan und Organochlorsilanen derart verdünnt wird, dass ein Produktstrom (P) mit  $< 15$  % Feststoffen, bei einer gleichzeitigen Konzentration  $< 25\%$  an Komponenten mit einem Siedepunkt  $> 71^\circ\text{C}$  bei 1013 hPa anfällt und dieser Produktstrom  
30 (P) in einer Verdampfereinheit bei einer Temperatur  $< 165^\circ\text{C}$  in flüchtige Verbindungen (FV) und  $\text{AlCl}_3$  haltigen Feststoff (F) aufgetrennt wird, wobei alle Konzentrationsangaben auf das Gewicht bezogen sind.

Durch die Verdünnung des Verbindungsgemisches (V1) mit den weitgehend feststoff- und hochsiederfreien Verbindungen (V2) werden durch den „Mitreißeffekt“ auch Organochlorsilane mit  
5 einem Siedepunkt der oberhalb der Verdampfer Temperatur liegt nahezu vollständig verdampft, so dass der anfallende  $\text{AlCl}_3$  haltige Feststoff (F) trocken ist und somit einfach gehandhabt werden kann.

10 Das Verbindungsgemisch (V1) stammt bevorzugt aus der Aufarbeitung des Produktgemisches aus der Direktsynthese von Alkylchlorsilanen oder aus der  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten Hochsiederspaltung der Nebenprodukte der Direktsynthese.

15 Bei der Direktsynthese von Alkylchlorsilanen der allgemeinen Formel (I)  $\text{R}_a\text{H}_b\text{SiCl}_{4-a-b}$ , in der a die Werte 1, 2, 3 oder 4 und b die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten, aus Siliciummetall und Alkylchloriden  $\text{R-Cl}$ , wobei R einen Alkylrest bedeutet, entstehen als Nebenprodukte Di- und Oligosilane, Carbosilane,  
20 Siloxane und hochsiedende Crackprodukte.

Das Organochlorsilane enthaltende Verbindungsgemisch (V1) weist vorzugsweise einen  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt von  $>300$  ppm, besonders bevorzugt  $> 500$  ppm auf. Das Verbindungsgemisch (V1) kann neben  
25  $\text{AlCl}_3$  noch weitere Feststoffe in gelöster oder ungelöster Form enthalten.

Die Konzentration an Organosilanen mit einem Siedepunkt von über  $71^\circ\text{C}$  beträgt im Verbindungsgemisch V(1) bevorzugt  $> 25\%$ ,  
30 besonders bevorzugt  $> 35\%$ , insbesondere  $> 45\%$ .

Das Verbindungsgemisch V(2) weist vorzugsweise einen  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt von  $< 50$  ppm, besonders bevorzugt  $< 30$  ppm, insbesondere



< 20 ppm auf. Die Konzentration an Organosilanen mit einem Siedepunkt von über 71°C beträgt im Verbindungsgemisch V(2) vorzugsweise < 5%, besonders bevorzugt < 3%, insbesondere < 1%. Das Verbindungsgemisch V(2) kann weitere leichtflüchtige  
5 Komponenten wie beispielsweise Chlormethan enthalten.

Das Mischungsverhältnis aus V(1) und V(2) wird so eingestellt, dass der Feststoffgehalt des resultierenden Produktstroms (P) < 15 Gew.%, bevorzugt < 8 Gew.%, besonders bevorzugt < 4 Gew.%  
10 beträgt und der Anteil an Komponenten mit einem Siedepunkt über 71°C < 25%, bevorzugt < 15%, besonders bevorzugt < 10% beträgt. Falls erwünscht können neben den Verbindungsgemischen V(1) und V(2) noch weitere feststoffhaltige Ströme wie beispielsweise nicht mehr verwertbare Silicium-Stäube aus der Direktsynthese  
15 oder Suspensionen von Si-Stäuben aus der Direktsynthese, wie sie beispielsweise in Zyklonen, Filtern und Schlämmen anfallen, zugesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die o.g. Merkmale für den Produktstrom (P) eingehalten werden. Hierzu wird auf (3) Figure 3, verwiesen (incorporated by reference).

20 Der Produktstrom (P) wird bevorzugt bei < 155°C, besonders bevorzugt bei < 145°C getrennt. Die Verdampfereinheit wird so ausgeführt, dass die Auftrennung in weitgehend trockene Feststoffe (F) und gasförmige flüchtige Verbindungen (FV)  
25 möglichst rasch erfolgt. Der Fachmann bezeichnet eine derartige Trennung auch als „Flash-Verdampfung“, d.h. es gibt keine Blase/Sumpf, in der der Produktstrom (P) laufend beheizt wird. Ein derartige Verdampfereinheit kann beispielsweise eine Einheit zur Sprühverdampfung, Dünnschicht- oder  
30 Dünnschichtverdampfung sein.

Falls erwünscht können beim raschen Verdampfen noch weitere leichtflüchtige oder gasförmige Verbindungen derart zudosiert

werden, dass die Ableitung der verdampften flüchtigen Verbindungen (FV) begünstigt wird. Diese Verbindungen müssen sich aber im System chemisch inert verhalten. Als gasförmige Komponenten können beispielsweise Edelgase oder Stickstoff zum Einsatz kommen, als leichtflüchtige Verbindung kann beispielsweise Chlormethan zum Einsatz kommen.

Die gasförmig abgezogenen flüchtigen Verbindungen (FV) sind weitgehend frei von unerwünschten  $\text{AlCl}_3$ -Verunreinigungen, beim Verdampfen mitgerissene Feststoffe können, falls erwünscht, vor oder nach der Kondensation nochmals mittels Filtration abgetrennt werden.

Alle angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Normaldruck (1013 hPa). Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei reduzierten wie auch bei erhöhtem Druck zur Anwendung kommen. Da die Sublimationstemperaturen wie auch die Siedetemperaturen stark vom Druck abhängen, ändern sich in diesem Falle die Temperaturen entsprechend.

Alle angegebenen Konzentrationsangaben beziehen sich auf das Gewicht.

### Beispiele

#### Apparatur:

Ein Dreihals-Glaskolben mit aufgesetztem Tropftrichter, Gaszuleitung und wärmeisolierter Gasableitung wird in ein elektrisch beheiztes Ölbad mit der Temperatur [T] getaucht. Über die Gaszuleitung kann bei Bedarf Stickstoff ins System eingebracht werden, über den Tropftrichter wird der Produktstrom [P] so schnell zudosiert, dass sich im stationären Zustand keine merklichen Anteile an flüssigen Produkten im beheizten Kolben befinden. Die verdampften Organochlorsilane,

Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe und der gegebenenfalls eingespeiste Stickstoff verlassen über die isolierte Gasableitung den Kolben und werden einem, mit Trockeneis gekühlten, Kondensationssystem zugeführt [D =  
5 Kondensat]. Die mit dem Produktstrom [P] eingebrachten Feststoffe sowie die meisten der in [P] gelösten Metallchloride verbleiben weitgehend im Kolben.

Die Analytik der Organochlorsilane, Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe erfolgte mittels GC. Die Bestimmung der  
10 Aluminiumgehalte in der Organochlorsilanen, wie auch die Analytik der Feststoffe erfolgte mittels ICP.

Alle Beispiele wurden bei Normaldruck durchgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 1

15 Es soll der Nachweis erbracht werden, dass durch eine herkömmliche Destillation hochsiedende Organochlorsilane und  $\text{AlCl}_3$  nicht effektiv getrennt werden können.

In einer laborüblichen diskontinuierlichen Destillationsanlage wird  $\text{AlCl}_3$  und feststoffhaltiges Rohsilangemisch einer

20 fraktionierten Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von  $167^\circ\text{C}$  unterworfen. Die erhalten feststofffreien Destillate 1-A bis 1-E und der feststoffhaltige flüssige Rückstand 1-R wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Fraktion	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-R
Kopftemperatur (°C)	20 - 65	65 - 70	70 - 75	75 - 78	78 - 160	
Summe aus Dimethyrtetra-chlordisilan und Trimethyltri-chlordisilan	3,5	3,7	8,2	12,3	78,8	83,7
Verbindungen mit einem Siedepunkt > 75°C, ohne Dimethyrtetra-chlordisilan und Trimethyltri-chlordisilan	1,3	1,3	4,4	3,4	11,3	15,9
Aluminiumgehalt (ppm)	<3	<3	3	4	185	8200

## Beispiel 2 - 4

- 5 Die Produktströme [V1] und [V2] und 3 Gew.% feinste Siliciumstäube, wie sie in (3) Figure 3. „Filter“ beschrieben werden, wurden in jenem Verhältnis gemischt, dass der Produktstrom [P] entstand. Dieses Gemisch wurde in die beschriebene Apparatur bei einer Ölbadtemperatur von 140°C, 150°C und 160°C dosiert, wobei zusätzlich über die Gaszuleitung ein geringer Stickstoffstrom eingespeist wurde. Die dabei erhaltene feststofffreien Kondensate [D] enthielten in allen Fällen einen Al-Gehalt von <2 ppm. Die Ergebnisse sind in
- 10 Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	V-1	V-2	P
Chlormethan	0	5,9	4,9
Dimethylchlorsilan	0	0,7	0,5
Methyldichlorsilan	0	8,2	7,3
Trimethylchlorsilan	0,2	3,8	3,3
Methyltrichlorsilan	0,8	7,3	6,6
Dimethyldichlorsilan	41,9	72,0	70,1
Summe aus Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	47,7	0,0	4,8
Verbindungen mit einem Siedepunkt > 71°C, ohne Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	9,4	2,1	2,6
Aluminiumgehalt (ppm)	750	5	80

## Beispiel 5

Analog Beispiel 2 - 4, mit der Änderung, dass das

- 5 Mischungsverhältnis aus [V1] und [V2] geändert wurde und  
dadurch der Produktstrom [P] die nachstehende Zusammensetzung  
aufwies, die Ölbadtemperatur betrug 160°C. Das dabei erhaltene  
feststofffreie Kondensat [D] enthielten einen Al-Gehalt von 6  
ppm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

## 10 Tabelle 3

	P
Chlormethan	4,4
Dimethylchlorsilan	0,5
Methyldichlorsilan	6,5
Trimethylchlorsilan	3,1
Methyltrichlorsilan	6,0
Dimethyldichlorsilan	66,2
Summe aus Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	9,6
Verbindungen mit einem Siedepunkt > 71°C, ohne Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	3,6
Aluminiumgehalt (ppm)	170

## Beispiel 6:

Analog Beispiel 2 - 4, mit der Änderung, dass ein anderer Verbindungsgemisch [V2] zum Einsatz kam, auf die zusätzliche Dosierung von Si-Stäuben verzichtet wurde und während des Versuches kein Stickstoff in die Anlage dosiert wurde. Das dabei erhaltene feststofffreie Kondensat [D] enthielten einen Al-Gehalt von <2 ppm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	V-1	V-2	P
Dimethylchlorsilan	0	0,2	0,2
Methyldichlorsilan	0	3,0	2,7
Trimethylchlorsilan	0,2	2,1	1,9
Methyltrichlorsilan	0,8	6,0	5,5
Dimethyldichlorsilan	41,9	87,8	83,2
Summe aus Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	47,7	0,0	4,8
Verbindungen mit einem Siedepunkt > 71°C, ohne Dimethytetrachlordisilan und Trimethyltrichlordisilan	9,4	1,0	1,8
Aluminiumgehalt (ppm)	750	<5	70

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$  aus einem  
Organochlorsilane enthaltenden Verbindungsgemisch (V1) mit  
5 einem  $\text{AlCl}_3$ -Gehalt von  $>200$  ppm bezogen auf den Gehalt an  
Organochlorsilanen, bei dem das Verbindungsgemisch (V1) mit  
Verbindungen (V2), die ausgewählt werden aus  
Organochlorsilanen oder Mischungen aus Chlormethan und  
Organochlorsilanen derart verdünnt wird, dass ein  
10 Produktstrom (P) mit  $< 15$  % Feststoffen, bei einer  
gleichzeitigen Konzentration  $< 25\%$  an Komponenten mit einem  
Siedepunkt  $> 71^\circ\text{C}$  bei 1013 hPa anfällt und dieser  
Produktstrom (P) in einer Verdampfereinheit bei einer  
Temperatur  $< 165^\circ\text{C}$  in flüchtige Verbindungen (FV) und  $\text{AlCl}_3$   
15 haltigen Feststoff (F) aufgetrennt wird, wobei alle  
Konzentrationsangaben auf das Gewicht bezogen sind. .
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Organochlorsilane  
enthaltende Verbindungsgemisch (V1) aus der Direktsynthese  
20 von Alkylchlorsilanen oder aus der  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten  
Hochsiederspaltung der Nebenprodukte der Direktsynthese  
stammt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die  
25 Organochlorsilane Alkylchlorsilane der allgemeinen Formel  
 $\text{R}_a\text{H}_b\text{SiCl}_{4-a-b}$  sind, in der a die Werte 1, 2, 3 oder 4, b  
die Werte 0, 1 oder 2 und R einen Methyl-, Ethyl-, Butyl-  
oder Propylrest bedeuten.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die eingesetzte  
Verdampfereinheit eine Einheit zur Sprühverdampfung,  
Dünnschicht- oder Dünnschichtverdampfung ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002886

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/12 C07F7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 6 077 967 A (CARDINAUD ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20) cited in the application the whole document	1-4
A	EP 0 155 626 A (BAYER AG) 25 September 1985 (1985-09-25) cited in the application examples	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

### \* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2005

Date of mailing of the international search report

07/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elliott, A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002886

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>SCHMÖLZER H ET AL:  "Äquilibrierungsreaktionen an Disilanen"  JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMSITRY,  vol. 260, no. 1,  3 January 1984 (1984-01-03), pages 31-39,  XP002336457  ISSN: 0022-328X  cited in the application  the whole document</p> <p>-----</p>	1-4
A	<p>SAKURAI H ET AL: "Aluminium  chloride-catalysed reactions of  organosilicon compounds II. Facile  syntheses of alkylchlorosilanes, -germanes  and -stannanes (1)"  TETRAHEDRON LETTERS,  vol. 7, no. 45, 1966, pages 5493-5497,  XP002336458  ISSN: 0040-4039  the whole document</p> <p>-----</p>	1-4
A	<p>DE 11 11 183 B (IMPERIAL CHEMICAL  INDUSTRIES LIMITED)  20 July 1961 (1961-07-20)  the whole document</p>	1-4
A	<p>&amp; GB 881 179 A (IMPERIAL CHEMICAL  INDUSTRIES LIMITED)  1 November 1961 (1961-11-01)  the whole document</p> <p>-----</p>	1-4
A	<p>DE 842 057 C (DOW CORNING CORPORATION)  23 June 1952 (1952-06-23)  the whole document</p>	1-4
A	<p>&amp; GB 663 691 A (DOW CORNING LIMITED)  27 December 1951 (1951-12-27)  the whole document</p> <p>-----</p>	1-4
A	<p>US 2 557 782 A (CLARK HAROLD A)  19 June 1951 (1951-06-19)  examples</p> <p>-----</p>	1-4
A	<p>ZEMANY P D ET AL: "Kinetics and  thermodynamic properties of the  disproportionation of methylchlorosilanes"  JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,  vol. 70, no. 12, December 1948 (1948-12),  pages 4222-4226, XP002336459  ISSN: 0002-7863  the whole document</p> <p>-----</p>	1-4

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002886

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>SAUER R O ET AL: "Thermal transformations of methylchlorosilanes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 70, no. 11, November 1948 (1948-11), pages 3590-3596, XP002336460 ISSN: 0002-7863 Experimental</p> <p>-----</p>	1-4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/002886

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6077967	A	20-06-2000	FR 2761360 A1	02-10-1998
			AU 7051598 A	22-10-1998
			DE 69806363 D1	08-08-2002
			DE 69806363 T2	13-02-2003
			EP 0971933 A1	19-01-2000
			WO 9843985 A1	08-10-1998
			JP 3288722 B2	04-06-2002
			JP 2000509736 T	02-08-2000
EP 0155626	A	25-09-1985	DE 3410644 A1	26-09-1985
			DE 3569928 D1	08-06-1989
			EP 0155626 A2	25-09-1985
			JP 1903782 C	08-02-1995
			JP 6031269 B	27-04-1994
			JP 60222493 A	07-11-1985
			US 4552973 A	12-11-1985
DE 1111183	B	20-07-1961	GB 881179 A	01-11-1961
			FR 1263091 A	05-06-1961
GB 881179	A	01-11-1961	DE 1111183 B	20-07-1961
			FR 1263091 A	05-06-1961
DE 842057	C	23-06-1952	FR 999729 A	04-02-1952
			GB 663691 A	27-12-1951
GB 663691	A	27-12-1951	DE 842057 C	23-06-1952
			FR 999729 A	04-02-1952
US 2557782	A	19-06-1951	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002886

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F7/12 C07F7/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
A	US 6 077 967 A (CARDINAUD ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4
A	EP 0 155 626 A (BAYER AG) 25. September 1985 (1985-09-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elliott, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SCHMÖLZER H ET AL: "Äquilibrierungsreaktionen an Disilanen" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 260, Nr. 1, 3. Januar 1984 (1984-01-03), Seiten 31-39, XP002336457 ISSN: 0022-328X in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4
A	SAKURAI H ET AL: "Aluminium chloride-catalysed reactions of organosilicon compounds II. Facile syntheses of alkylchlorosilanes, -germanes and -stannanes (1)" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 7, Nr. 45, 1966, Seiten 5493-5497, XP002336458 ISSN: 0040-4039 das ganze Dokument	1-4
A	DE 11 11 183 B (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 20. Juli 1961 (1961-07-20) das ganze Dokument	1-4
A	& GB 881 179 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 1. November 1961 (1961-11-01) das ganze Dokument	1-4
A	DE 842 057 C (DOW CORNING CORPORATION) 23. Juni 1952 (1952-06-23) das ganze Dokument	1-4
A	& GB 663 691 A (DOW CORNING LIMITED) 27. Dezember 1951 (1951-12-27) das ganze Dokument	1-4
A	US 2 557 782 A (CLARK HAROLD A) 19. Juni 1951 (1951-06-19) Beispiele	1-4
A	ZEMANY P D ET AL: "Kinetics and thermodynamic properties of the disproportionation of methylchlorosilanes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 70, Nr. 12, Dezember 1948 (1948-12), Seiten 4222-4226, XP002336459 ISSN: 0002-7863 das ganze Dokument	1-4

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002886

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SAUER R O ET AL: "Thermal transformations of methylchlorosilanes"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 70, Nr. 11, November 1948 (1948-11), Seiten 3590-3596, XP002336460</p> <p>ISSN: 0002-7863</p> <p>Experimental</p> <p>-----</p>	1-4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/002886

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6077967	A	20-06-2000	FR	2761360 A1	02-10-1998
			AU	7051598 A	22-10-1998
			DE	69806363 D1	08-08-2002
			DE	69806363 T2	13-02-2003
			EP	0971933 A1	19-01-2000
			WO	9843985 A1	08-10-1998
			JP	3288722 B2	04-06-2002
			JP	2000509736 T	02-08-2000
EP 0155626	A	25-09-1985	DE	3410644 A1	26-09-1985
			DE	3569928 D1	08-06-1989
			EP	0155626 A2	25-09-1985
			JP	1903782 C	08-02-1995
			JP	6031269 B	27-04-1994
			JP	60222493 A	07-11-1985
			US	4552973 A	12-11-1985
DE 1111183	B	20-07-1961	GB	881179 A	01-11-1961
			FR	1263091 A	05-06-1961
GB 881179	A	01-11-1961	DE	1111183 B	20-07-1961
			FR	1263091 A	05-06-1961
DE 842057	C	23-06-1952	FR	999729 A	04-02-1952
			GB	663691 A	27-12-1951
GB 663691	A	27-12-1951	DE	842057 C	23-06-1952
			FR	999729 A	04-02-1952
US 2557782	A	19-06-1951	KEINE		